

MEJORA AL PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE PLATA Y ORO CON SOLUCIONES DE TIOUREA

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención está relacionada con la industria minera y de
tratamiento de minerales. Específicamente se relaciona con un pro-
ceso que utiliza una electro-oxidación controlada de soluciones de
tiourea, electro-oxidada de manera controlada, para formar in-situ un
agente oxidante capaz de oxidar y disolverextraer el oro y la plata de
10 minerales que los contengan y la recuperación electrolítica de dichos
metales en un mismo proceso.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la actualidad el beneficio de minerales de plata y oro depende
fundamentalmente de la forma en que se encuentren estos minerales;
15 utilizándose para tales efectos la flotación, la amalgamación, o bien,
la lixiviación. En esta última, el baño empleado juega un papel de
gran importancia en la eficiencia e impacto ecológico del proceso.

Existen básicamente dos técnicas de lixiviación: la cianuración es la
que tiene más alto rendimiento en la mayoría de los casos, pero con
20 el problema de sus residuos tóxicos y su poca eficiencia en minera-
les refractarios (los que contienen material orgánico, arsénico o
manganeso) o en minerales con elevadas concentraciones de sulfuros
de plata. La utilización de tiourea en medios ácidos permite solucio-
nar el problema de los residuos tóxicos ya que ésta no emplea sales

de cianuro.

Uno de los grandes obstáculos para la industrialización del proceso de lixiviación de la plata que emplean disoluciones de tiourea, es la inestabilidad de las mismas soluciones de tiourea. En presencia de
5 agentes oxidantes muy fuertes, como el ión férrico o el peróxido de oxígeno, la tiourea se oxida irreversiblemente a una especie que no es activa para la complejación del oro y de la plata.

Otro impedimento relacionado con el uso de tiourea es que los métodos empleados para la recuperación de los metales preciosos de la
10 solución originan la contaminación de la misma solución lixivante, limitando la posibilidad de recircular ésta en el proceso.

Por otra parte, se puede observar en el proceso descrito en la solicitud mencionada en el párrafo anterior, que hay un desequilibrio, al menos en el aprovechamiento de energía eléctrica utilizada, ya que
15 por un lado se esta oxidando parcialmente la tiourea, pero del otro lado se esta desaprovechando el potencial generado y mantenido por la membrana. Hasta ahora, el problema planteado no ha sido resuelto y un proceso que emplee una disolución que permita solucionar el problema de la inestabilidad del tiourea permitiría un avance impor-
20 tante en este sentido.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

Un objetivo de la presente invención es evitar el efecto nocivo de los agentes oxidantes externos en las disoluciones lixivantes de tiourea.

Otro objetivo consiste en recuperar en forma metálica el oro y

la plata, una vez extraídos del mineral, de manera que se utilice de manera óptima la energía eléctrica empleada, al emplearla, por un lado, en una de las celdas, para oxidar la tiourea y formar la disulfuro de formamidina, y por el otro, en la otra celda, para reducir el valor.

Otras cualidades del proceso que aplique las enseñanzas de la presente invención podrán ser aparentes a partir del estudio de la siguiente descripción y los dibujos que se acompañan con fines exclusivamente ilustrativos y no limitativos se harán aparentes con la descripción que a continuación se hace de la misma.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

A grandes rasgos, nuestro invento tiene dos vertiente, por un lado permite solucionar los inconvenientes de inestabilidad del tiourea en presencia de agentes oxidantes, permitiendo en el mismo proceso la recuperación limpia de los valores metálicos, y consiste en una mejora en la disolución de lixiviación de plata y oro a partir de minerales u otros materiales que la contengan usando soluciones de tiourea, caracterizadas dichas mejoras por la electro-oxidación controlada de la solución mencionada en una proporción de 10% al 30% con respecto a la cantidad total de tiourea contenida en la disolución y la electro-deposición directa del oro y de la plata a partir de dicha disolución.

Por el otro lado, consiste en el proceso que permite la aplicación de esta composición en un proceso de separación de los valores en un

mineral.

Para esto en la celda electroquímica, que esta formada por dos secciones, la sección catódica y la sección anódica, separadas por una membrana, es en la sección anódica en donde se oxida la tiourea, y
5 en la sección catódica, se reducen los metales y se recuperan en forma metálica.

Para comprender mejor las características de la invención se acompaña a la presente descripción, como parte integrante de la misma, el dibujo con carácter ilustrativo más no limitativo, que se describe a
10 continuación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 ilustra el diagrama de bloques del proceso objeto de la presente solicitud.

Para una mejor comprensión del invento, se pasará a hacer la descripción detallada del mismo, proceso mostrado en el dibujo que con
15 fines ilustrativos mas no limitativos se anexa a la presente descripción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Después de múltiples pruebas, se encontró que el primer producto de oxidación de la tiourea, el disulfuro formamidina (DSFA), es capaz de
20 oxidar los minerales de plata y de oro, liberándolos para que se puedan complejar con la restante tiourea y solubilizarse en la disolución lixivante.

Prácticamente, el proceso objeto de la presente solicitud se

lleva a cabo de la siguiente manera, viendo la figura 1, una solución ácida de tiourea (1) se introduce a una celda electrolítica en el compartimiento anódico [ANÓDICO], donde por efecto de la corriente eléctrica, la tiourea es oxidada a disulfuro de formamidina (DSFA) bajo condiciones controladas.

Entre mayor era la cantidad de tiourea oxidada, se lograba un mejor desempeño de la solución. Sin embargo, tomando en cuenta el precio de tiourea, es importante señalar que la electro-oxidación se debe llevar a cabo a bajas voltajes y en un porcentaje que no supera al 30% respecto a la cantidad total en solución para lograr la oxidación reversible de la tiourea.

La solución parcialmente oxidada (2) pasa al reactor de lixiviación en donde se mezcla con el mineral rico (3) durante el periodo fijado para la disolución del oro y de la plata. Una vez terminada el tiempo de lixiviación, la mezcla de solución rica en metales preciosas y el mineral agotado (ganga) (4) pasa por una etapa de separación sólido(5)-líquido(6) [L/S]. El sólido agotado se desecha de manera convencional (presa de jales). Por otro lado, la solución rica entra al compartimiento catódico [CATÓDICO] de la celda electrolítica, donde se reducen y se electrodepositan los metales. La solución, ahora pobre, junto con una parte del oro y de la plata metálicos (7) pasa a otra etapa de separación sólido(8)-líquido(9) [L/S] para recuperar los valores. Después de purgar una pequeña cantidad de solución (10), se ajusta la corriente resultante con reactivos (11) hasta

alcanzar las condiciones iniciales de (1).

Para una mejor comprensión del invento, se anexan el siguiente ejemplo de los múltiples probados, donde se pueden determinar las cantidades adecuadas de DSFA generado in-situ de forma controlada en la solución lixivante, así como la magnitud de la recuperación de oro y plata de la solución rica (después de lixiviar).

EJEMPLO ÚNICO

Se sujeta un litro de una solución acuosa con 15.2 gramos de tiourea, ajustado a un pH de 2 con ácido sulfúrico, a una oxidación reversible a 500 mV durante 2 horas en una celda de membrana, donde se separan los compartimientos anódico y catódico, para producir in-situ una cantidad de DSFA equivalente a la oxidación de 18% de la tiourea inicial. Posteriormente, se pone dicha solución en contacto con 10 gramos de un concentrado de sulfuros que contiene aproximadamente 8% en peso de plata y 0.08% de peso en oro durante 60 horas. Después de este tiempo se conservó más del 95% de la tiourea original y se extrajo el 94% de la plata y el 65% del oro contenidos en el mineral. Se aumentó la extracción de plata en un 36% con respecto a la lixiviación con una concentración equivalente de cianuro. Después de retirar el concentrado agotado, se sujeta la solución rica a una electrólisis en el compartimiento catódico de la misma celda donde se oxida la tiourea. A cabo de 2 horas, se precipitó el 98% de la plata y % oro presente en solución.

Las variaciones que podrán tener estas modalidades de proceso

para la electro-oxidación de la tiourea pueden variar en cuanto a la concentración de DSFA requerido en la composición lixivante y en el porcentaje de este componente con respecto a la cantidad de mineral a tratar y las concentraciones de plata y oro que contenga, sin embargo, si en algún momento se utiliza una solución lixivante electro-oxidada, el proceso se considerará dentro del alcance de la invención descrita con grado de habilitación, en la presente solicitud.

El invento ha sido descrito suficientemente como para que una persona con conocimientos medios en la materia pueda reproducirlo y obtener los resultados que mencionamos en la presente invención.

Sin embargo, cualquier persona hábil en el campo de la técnica que compete el presente invento puede ser capaz de hacer modificaciones no descritas en la presente solicitud, pero si para la aplicación de estas modificaciones en un material determinado o en el proceso de manufactura del mismo, se requiere de la materia reclamada en las siguientes reivindicaciones, dicho material y el proceso deberán ser comprendidos dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

Habiendo descrito el invento, se considera como una novedad y por lo tanto se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones.

- 5 1. Mejora a las disoluciones de lixiviación de plata y oro por medio de disoluciones de tiourea caracterizada por comprender parte de la tiourea parcialmente electro-oxidada.
2. Mejora a las disoluciones de lixiviación de plata y oro por medio de disoluciones de tiourea, tal y como se reclama en la reivindicación anterior caracterizada además porque dicha disolu-
10 ción comprende disulfuro de formamidina DSFA producido in-situ por la electro-oxidación controlada en una proporción de 10% al 30% con respecto a la cantidad total de tiourea contenida en la disolución.
- 15 3. Mejora a las disoluciones de lixiviación de plata y oro por medio de disoluciones de tiourea, tal y como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada además porque la composición se forma en el momento en que la solución lixivante con tiourea se encuentra en el baño lixivante en
20 contacto con el mineral al que se le va a lixiviar su valor.
4. Proceso de lixiviación y recuperación de plata y oro con soluciones de tiourea parcialmente oxidada caracterizado porque comprende una oxidación de la tiourea por medio de la aplicación de una corriente eléctrica en una celda de

membrana, donde se separan los compartimientos anódico y catódico, antes de enviar este producto a la etapa de lixiviación y porque una vez terminado el tiempo de lixiviación, la mezcla de solución rica, separada del mineral agotado (ganga), entra al compartimiento catódico de la misma celda electrolítica en que en su parte anódica se oxida parcialmente la tiourea, reduciéndose y electrodepositándose los metales.

10

15

20

1/1

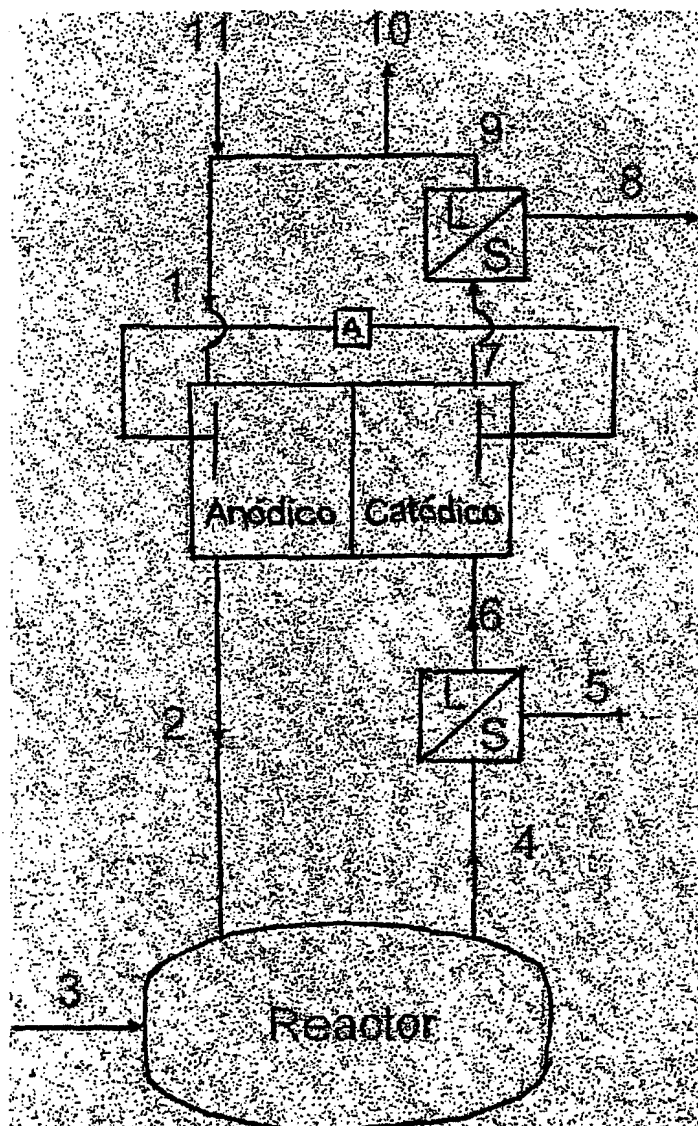


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ MX 2004/000054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

CIP7 C22B 3/04, 11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

CIP7 C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Urbanski, T.S et al. "Gold electrowinning from aqueous-alcoholic thiourea solutions" Hydrometallurgy. Marzo 2000. Vol. 55 pages 137-152. The whole document	1-4
A	WO2000/068446 A1 (RIO TINTO TECH.DEVELOPMENT LTD) 16-11-2000. The whole document	
A	Miller, J.D. et al. "Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea in acid thiourea solution using formamidines disulfide as oxidant" Hydrometallurgy. March 2002, vol. 63. pages 215-223. The whole document	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2004 (11.10.04)

Date of mailing of the international search report

25 October 2004 (25.10.04)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/MX 2004/000054

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2000/068446	16.11.2000	GB 2349876 A,B AU 200045950 A EP 1190105 A1,B1 ZA 200107714 A DE 60001070 E	15.11.2000 21.11.2000 18.12.2002 28.08.2000 30.01.2003

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ MX 2004/000054

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C22B 3/04, 11/00

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ C22B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	Urbanski, T.S et al. "Gold electrowinning from aqueous-alcoholic thiourea solutions" Hydrometallurgy. Marzo 2000. Vol. 55 Páginas 137-152. Todo el documento.	1-4
A	WO2000/068446 A1 (RIO TINTO TECH.DEVELOPMENT LTD) 16-11-2000. Todo el documento.	
A	Miller, J.D. et al. "Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant" Hydrometallurgy. Marzo 2002. Vol. 63. Páginas 215-223. Todo el documento.	

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 11 Octubre 2004 (11.10.2004)	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 25 OCT 2004 25.10.2004
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M. C/Panamá 1, 28071 Madrid, España. N° de fax 34 91 3495304	Funcionario autorizado V. Balmaseda Valencia N° de teléfono + 34 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ MX 2004/000054

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO2000/068446	16.11.2000	GB 2349876 A,B AU 200045950 A EP 1190105 A1,B1 ZA 200107714 A DE 60001070 E	15.11.2000 21.11.2000 18.12.2002 28.08.2000 30.01.2003